

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-251978

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月 9 日

(51)Int.Cl. ⁵	機別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 41/26 10/16				

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平5-60889	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋 1 丁目13番 1 号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 2 月25日	(72)発明者	篠浦 治 東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティーディーケイ株式会社内
		(72)発明者	上島 聡史 東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティーディーケイ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 軟磁性薄膜の製造方法および軟磁性薄膜

(57)【要約】

【目的】 低保磁力、高飽和磁束密度および高耐食性を有する軟磁性薄膜を、特性のばらつきを抑え安定して提供する。

【構成】 C o、F eおよびC uを主成分とする軟磁性薄膜を湿式めっき法を用いて製造する方法であって、有機酸イオンを含むめっき浴および／または実質的にC lイオンを含有しないめっき浴を用いる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Co、FeおよびCuを主成分とする軟磁性薄膜を湿式めっき法を用いて製造する方法であつて、Coイオン、FeイオンおよびCuイオンに加え、有機酸イオンを含むめっき浴を用いることを特徴とする軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項2】 前記有機酸イオンがコハク酸イオン、クエン酸イオン、マロン酸イオン、マレイン酸イオン、グルコン酸イオンおよび酒石酸イオンから選択される少なくとも1種である請求項1の軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項3】 前記有機酸イオンとして酒石酸イオンを用いる請求項2の軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項4】 前記有機酸イオンのめっき浴中の濃度が0.01～1.0モル／リットルである請求項1ないし3のいずれかの軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項5】 Co、FeおよびCuを主成分とする軟磁性薄膜を湿式めっき法を用いて製造する方法であつて、実質的にClイオンを含有しないめっき浴を用いることを特徴とする軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項6】 めっき浴中のCoイオン、FeイオンおよびCuイオンの供給源として硫酸塩を用いる請求項5の軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項7】 前記めっき浴として請求項1ないし4のいずれかに記載のめっき浴を用いる請求項5または6の軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項8】 軟磁性薄膜形成後、磁界中アニールを施す請求項1ないし7のいずれかの軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項9】 Cu含有量が4～30重量%、Fe含有量が2～13重量%、残部が実質的にCoであつて、請求項1ないし8のいずれかの製造方法により形成されたことを特徴とする軟磁性薄膜。

【請求項10】 Co、FeおよびCuを主成分とする軟磁性薄膜であつて、fcc相から構成され、保磁力が10e以下であることを特徴とする軟磁性薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、湿式めっき法を用いて軟磁性薄膜を製造する方法と、軟磁性薄膜とに関する。

【0002】

【従来の技術】薄膜磁気ヘッドや薄膜トランスの磁性薄膜には、低保磁力、高飽和磁束密度等の優れた軟磁気特性が要求されると同時に、信頼性向上のために高耐食性が必要とされる。このような磁性薄膜は、スパッタ法等の気相成膜法やめっき法等の液相成膜法により形成されるのが一般的であるが、めっき法には、大面積の成膜が容易でしかも均一性の高い膜が得られ、また、工数が少なく設備が安価であるという利点がある。

【0003】近年の記録密度の上昇は、記録媒体の保磁力の上昇による部分が多い。保磁力の大きな記録媒体

2

に十分に書き込むためには、記録ヘッドからより強い磁界を発生する必要がある。また、MRインダクティブ複合ヘッドのシールド層の磁性材料にも、高密度記録のためにはより薄い膜で所望のシールド効果が期待できる高飽和磁束密度材料が必要となってきた。このため、従来から広く使用されてきたNi-Fe合金（パーマロイ）以上の高飽和磁束密度材料が求められている。

【0004】このような磁気特性的な要求を満たす軟磁性めっき膜の一つとしては、Co-Fe系合金が挙げられる。例えば、特願平3-122515号には、ナフタレントリスルホン酸とプロピンオールとを用いSを共析したCoFe軟磁性膜が開示されている。このCoFe軟磁性膜では粒子微細化が実現し、保磁力10e以下の値が報告されている。

【0005】また、国際電気化学協会（ISE）のPROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON MAGNETIC MATERIALS, PROCESSES AND DEVICES, 90-8, 361 (1990) には、Feが10～14重量%のCoFe合金の結晶構造、磁気特性、熱処理による磁気特性の劣化等が報告されている。この報告では、Feが11.5重量%付近で最小の保磁力（約30e）が得られている。

【0006】しかし、CoFe合金は、従来から広く使用されている比較的低飽和磁束密度材料であるNi-Fe合金と比較すると耐食性が劣っていた。また、結晶磁気異方性の大きな組成系であるために、目的とされる一軸磁気異方性を付与するための粒子の微細化は困難であった。

【0007】耐食性向上のためには第3元素の添加が有効であり、例えば、Rhを添加した場合には高特性を保ちつつ耐食性を向上することができる（特願平4-4192号）が、Rhは極めて高価である。

【0008】ところで、CoFe合金めっき膜へのCuの添加が保磁力低下に効果のあることが国際電気化学協会（ISE）のPROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON MAGNETIC MATERIALS, PROCESSES AND DEVICES, 91-2, p579に報告されている。この報告では、0.60eの保磁力とパーマロイの2倍の飽和磁束密度がFe含有量10.5重量%のときに得られている。この報告におけるCoFeCu合金めっき膜は、fcc相とbcc相とが混在した構造である。また、保磁力の低い組成範囲は主としてFeの含有量によって支配され、Feの含有量が10～12重量%の狭い範囲でだけ10e以下の保磁力となっている。一方、Cuに関しては、2重量%以上含まれれば保磁力が低くなり、Hkの制御のために添加量を決定することなどが開示されている。

【0009】しかし、CoおよびFeとCuとは析出電位が大きく異なるために安定した成膜が困難であり、特にめっき浴のpHにより組成が大きく変化するため、連続成膜では組成変動による磁気特性変化が問題となる。また、上記報告ではbccとfccとの混合相のときに

3

高特性が得られているが、これらの相の存在比率が変化したときに特性も変化しやすいと考えられる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情からなされたものであり、低保磁力、高飽和磁束密度および高耐食性を有する軟磁性薄膜を、特性のばらつきを抑え安定して提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(10)の本発明により達成される。

(1) Co、FeおよびCuを主成分とする軟磁性薄膜を湿式めっき法を用いて製造する方法であって、Coイオン、FeイオンおよびCuイオンに加え、有機酸イオンを含むめっき浴を用いることを特徴とする軟磁性薄膜の製造方法。

(2) 前記有機酸イオンがコハク酸イオン、クエン酸イオン、マロン酸イオン、マレイン酸イオン、グルコン酸イオンおよび酒石酸イオンから選択される少なくとも1種である上記(1)の軟磁性薄膜の製造方法。

(3) 前記有機酸イオンとして酒石酸イオンを用いる上記(2)の軟磁性薄膜の製造方法。

(4) 前記有機酸イオンのめっき浴中の濃度が0.01～1.0モル/リットルである上記(1)ないし(3)のいずれかの軟磁性薄膜の製造方法。

(5) Co、FeおよびCuを主成分とする軟磁性薄膜を湿式めっき法を用いて製造する方法であって、実質的にClイオンを含有しないめっき浴を用いることを特徴とする軟磁性薄膜の製造方法。

(6) めっき浴中のCoイオン、FeイオンおよびCuイオンの供給源として硫酸塩を用いる上記(5)の軟磁性薄膜の製造方法。

(7) 前記めっき浴として上記(1)ないし(4)のいずれかに記載のめっき浴を用いる上記(5)または

(6)の軟磁性薄膜の製造方法。

(8) 軟磁性薄膜形成後、磁界中アニールを施す上記

(1)ないし(7)のいずれかの軟磁性薄膜の製造方法。

(9) Cu含有量が4～30重量%、Fe含有量が2～13重量%、残部が実質的にCoであって、上記(1)ないし(8)のいずれかの製造方法により形成されたことを特徴とする軟磁性薄膜。

(10) Co、FeおよびCuを主成分とする軟磁性薄膜であって、fcc相から構成され、保磁力が10e以下であることを特徴とする軟磁性薄膜。

【0012】

【作用および効果】本発明では、酒石酸イオン等の有機酸イオンを含むめっき浴を用いるので、めっき浴の安定性、特にpH安定性が良好であり、高特性の軟磁性薄膜を安定して製造することができる。

【0013】また、連続成膜を行なうとめっき浴のpH

4

が高くなりやすく、このときには形成される膜の保磁力が高くなってしまいが、本発明ではClイオンを実質的に含有しないめっき浴を用いることにより、めっき浴のpHが高くなったときにも低保磁力の軟磁性薄膜を形成することができる。また、この場合、内部応力の小さい軟磁性薄膜を形成できるので、厚さを4μm以上とした場合でも低保磁力が得られ、薄膜磁気ヘッドや薄膜トランスのコアに極めて好適な軟磁性薄膜が得られる。

【0014】本発明の軟磁性薄膜は、Cuを含有するために耐食性が良好であり、磁気特性の経時的変化が少なく信頼性が高い。具体的には、0.1N-HCl溶液中で銀/塩化銀電極を基準電極に用いたときの自然電位として-100mV以上の値が得られる。これはパーマロイと同等以上の耐食性である。また、20e以下、さらには10e以下の低保磁力が容易に得られる。fcc相とbcc相との混合相では、製造条件の微妙な違いにより各相の割合が変動し、これに伴って磁気特性も変動してしまうが、本発明ではfcc単相構造で10e以下の低保磁力が得られるので、低保磁力軟磁性薄膜を安定して製造することができる。

【0015】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0016】本発明では、湿式めっき法を用いて軟磁性薄膜を形成する。本発明により製造される軟磁性薄膜は、Co、FeおよびCuを主成分とする。

【0017】Cuの含有量は好ましくは4～30重量%、より好ましくは5～25重量%である。Cu含有量が前記範囲未満であると十分な磁気特性および耐食性が得られず、前記範囲を超えると飽和磁束密度が低下してしまう。

【0018】Feの含有量は好ましくは2～13重量%、より好ましくは8～12重量%である。Fe含有量が前記範囲未満であると飽和磁束密度が低く、前記範囲を超えるとbcc相が現れ、磁歪が正側に大きくなると同時に磁気特性も低くなる。

【0019】本発明では、めっき浴としてCoイオン、FeイオンおよびCuイオンを含むめっき浴を用いる。本発明ではClイオンを実質的に含有しないめっき浴を用いることが好ましいので、Co、Fe、Cuの各イオンの供給源は、硫酸塩、スルファミン酸塩、酢酸塩、硝酸塩等の塩化物を含まない水溶性の塩から選択することが好ましく、安価であることから特に硫酸塩を用いることが好ましい。また、CoイオンおよびFeイオンは、金属をめっき浴中に浸漬して自然溶解させたり、電解により陽極を溶解させることにより供給することもできる。

【0020】なお、めっき浴中にはClイオンが全く含有されないことが最も好ましいが、実質的に含有されなければ、例えばClイオン濃度が好ましくは0.01モ

5

ル／リットル以下であれば、十分な効果が得られる。

【0021】めっき浴中におけるCoイオンの濃度は、好ましくは0.05～5モル／リットル、より好ましくは0.1～1モル／リットルである。Coイオン濃度が前記範囲未満であると析出速度の低下が著しくなり、前記範囲を超えるとめっき浴の粘度が上昇して作業性が低下し、また、微細なレジストパターン内への成膜が困難となる。

【0022】めっき浴中におけるFeイオン濃度は、Coイオン濃度とFeイオン濃度との比が膜組成を決定する大きな要因なので、所望の膜組成が得られるように適宜決定すればよいが、好ましくは0.001～5モル／リットル、より好ましくは0.01～1モル／リットルである。

【0023】めっき浴中におけるCuイオンの濃度も目的とする組成に応じて適宜決定すればよいが、好ましくは0.005～50グラム／リットル、より好ましくは0.01～25グラム／リットルである。

【0024】めっき浴中には、これらのイオンに加え、安定化剤として有機酸イオンが含まれる。有機酸イオンとしては、コハク酸イオン、クエン酸イオン、マロン酸イオン、マレイン酸イオン、グルコン酸イオンおよび酒石酸イオンから選択される少なくとも1種が好ましく、特に酒石酸イオンが効果的である。酒石酸イオンの供給源としては、酒石酸、酒石酸ナトリウムカリウム（ロッシェル塩）、酒石酸ナトリウム等から適宜選択して用いればよい。めっき浴中における有機酸イオンの濃度は、0.01～1.0モル／リットルとすることが好ましい。有機酸イオンの濃度が前記範囲未満であると添加による効果が不十分であり、前記範囲を超えているとめっき浴の粘性の上昇や析出速度の低下が生じる他、めっき浴調合のコストが高くなってしまう。なお、有機酸イオンのモル濃度は、めっき浴中の金属イオンのモル濃度の0.1～2倍であることが好ましい。

【0025】めっき浴のpHは、好ましくは2.0～5.0、より好ましくは2.5～4.0である。pHが前記範囲未満であると水素発生が支配的となって成膜速度が遅くなり、前記範囲を超えると3価鉄の沈殿が特に生じやすい。

【0026】なお、めっき浴中には通常用いられる各種添加剤を添加してもよいが、前述したように本発明ではClイオンを含有させないことが好ましいので、導電性向上剤として一般的に使用されている塩化ナトリウムなどの塩化物は使わないことが好ましい。

【0027】上述しためっき浴を用いた湿式めっき法では、電流密度により膜組成は変化する。すなわち、低電流密度でCo、Feの析出電位未満のときには純Cu膜が形成され、高電流密度になりCo、Feの析出電位以上となればCo-Fe-Cu合金が析出する。そして、電流密度の上昇につれてCo、Feの析出速度が速くな

6

り、膜中のCu含有量は相対的に低下していく。Cuの相対的析出比率を一定に保つためには、膜形成が進むにつれて減少する浴中のイオンを補充する。イオン消費量が安定していれば補充も容易となる。また、成膜時の電流密度、すなわち電位を管理することによっても、Cuの相対的析出比率を一定に保つことができる。この場合には成膜速度が変化するが、浴管理の手間を省くことが可能となる。

【0028】めっき浴中のFeイオンは2価イオンであることが好ましいが、2価イオンは酸化されて3価イオンとなって沈殿を生じやすい。3価のFeイオンを還元する方法としては、アスコルビン酸、次亜りん酸あるいはその塩のような還元剤の添加や、Co、Feの金属をめっき浴に浸漬し自然溶解する際の副反応を利用する方法が一般的に知られている。ただし、3価のFeイオンは少量ならば問題なく、レベリング性等に効果がある場合もある。なお、沈殿防止のために、EDTAやグルコン酸などのキレート剤を添加することも好ましい。上記した有機酸イオンは、このような沈殿防止効果も有する。

【0029】めっき浴中には、有機光沢剤を含有させてもよい。有機光沢剤としてはサッカリンが好ましい。添加量は0.5グラム／リットル以上とすれば十分であるが、使用中の消耗等を考慮して1～6グラム／リットルとすることが好ましい。

【0030】めっき浴中には、これらの他、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤など、通常の電気めっき浴に添加される成分が適宜含有されることが好ましい。

【0031】優れた磁気特性の軟磁性薄膜を得るために、連続フィルタリングによりめっき浴中の微粒子や水酸化物を取り除くことが好ましい。この場合、めっき浴の容量をVとすると、濾過流量は $V \times 0.11$ ／分間以上が望ましい。フィルターメッシュは用途に応じて適宜選択すればよいが、特に微細なレジストパターン内へ成膜する場合には、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

【0032】陽極は、微粒子除去の観点からは不溶解性のTiPt、フェライト電極が好ましい。しかし、陽極において酸化反応が起こるので、例えばイオン交換膜により陰極部と分離することが望ましい。

【0033】成膜時の電流密度は、例えば0.01～5 A/dm²の範囲で目的に合わせて選択すればよい。直流以外にもパルス電解や陰極溶解まで行なう交流併用型も可能である。特にパルス電解において電圧ゼロを含む3種類以上の複数の電圧を印加することで、Cuの共析量に大きな差を生じさせて多層膜構造とすることも可能である。この場合、ゼロ電流の際にはCuの置換反応が起こり、非磁性のCu膜が成膜されるので、高周波特性の良好な薄膜が得られる。

【0034】また、電流密度を連続的に変化させること

7

により、Cuの含有量が膜の厚さ方向で変化する傾斜構造とすることも容易にできる。Cu含有量により膜の飽和磁束密度は変化する。薄膜磁気ヘッドに適用する際に、ギャップ側を高飽和磁束密度とし反対側を低飽和磁束密度とすることで、再生時の孤立波形を整えることも可能である。

【0035】また、外部から印加する電圧を変化させるのではなく、陰極の近傍にスリットや穴のある遮蔽板を置き、これを移動することによっても多層化は可能である。この場合、スリット等により局部的に電流密度が集中した領域と他の低電流密度領域とが異なる組成となり、多層膜が得られる。

【0036】多層構造の膜は、高周波特性を向上させる目的の場合にはそのまま使用するが、熱処理等による拡散作用を利用して均一組成膜として使用することも可能である。

【0037】めっき浴の溶媒としては、通常の水の他に非水系溶媒、たとえばメチルアルコール、ジメチルホルムアミド、エチルアルコール、プロピレンカーバイド、溶融塩等も使用可能である。

【0038】また、本発明の軟磁性薄膜は、Cr、Sn、Ru、Au、Pd、Ag、Mn、P、B、In、Mo、Pb、Re、W、Zn、Rh、Zr、Pt等から選択される1種以上の元素を3重量%以下含有することで、高周波特性の向上等も期待される。また、これらの元素を不純物として微量含有することも特に支障は認められないので、安価な試薬の使用によるコスト低減も可能である。ただし、含有量が3重量%を超える場合には、磁気特性に悪影響を及ぼしたり飽和磁束密度の低下を招く場合が多いので注意が必要である。

【0039】膜に微量含有されるC、Sは、磁気特性に大きな影響を与えるので注意が必要となる。具体的には共に500ppm以下であることが望ましい。

【0040】本発明の軟磁性薄膜には、目的とする方向に一軸異方性を付与することが好ましい。一軸異方性付与の方法としては、磁界中成膜や成膜後の磁界中アニールを用いることができる。磁界中成膜としては、一定の直流磁界中で成膜する方法が一般的である。しかし、本発明の軟磁性薄膜では異方性磁界H_kが大きくなりすぎるものが多く、高透磁率を得るためにはH_kの適正化が要求される場合も多い。H_kの適正化方法としては直交磁界中成膜や回転磁界中アニール、あるいは直流磁界中成膜時と直流磁界中アニール時の磁界方向を面内直交させる等の方法が有効である。直交磁界中成膜は、磁場をコイルで発生させ交互に電流を印加することで可能である。また、永久磁石を用いる場合には陰極を90°回転させることで可能となる。アニールの際には飽和磁歪値が正の方向に増加することが多いので、アニール後の飽和磁歪値が所望の値となるように成膜を行なうことが好ましい。薄膜磁気ヘッドのバルクハウゼンノイズを低減

8

するためには、軟磁性薄膜の飽和磁歪値を小さな負の値に保つ必要があるとされている。この目的のためには、成膜時にはやや大きな負の磁歪とし、アニール後に小さな負の値となるように設計を行なう。

【0041】本発明の軟磁性薄膜の厚さは、目的に応じて適宜決定すればよく、特に制限はないが、低い保磁力を得るためには、通常、0.5～10μm程度とすることが好ましく、また、薄膜磁気ヘッドに適用する場合は0.5～4.5μm程度、薄膜トランスに適用する場合は3～7μm程度とすることが好ましい。

【0042】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0043】＜実施例1＞10mm×10mm×0.7mm厚のコーニング7059ガラス上に、スパッタ法によりチタンを50Å、さらにパーマロイを500Å成膜した基板を使用した。めっき前処理として1N-塩酸（常温）に30秒浸漬し、水洗した後、以下のめっき条件にて軟磁性薄膜サンプルを成膜した。なお、飽和磁歪値測定用の試料には、別途0.1mm厚のガラス板に上記基板と同様の処理を施した基板を使用した。

【0044】めっき浴中の基板の周囲には銅板で補助カソードを設けた。陰極全体の形状は3インチの円盤状であり、陽極には4インチ径のTiPt板を使用した。攪拌には断面が三角形のパドルを用い、60回/分間の周期で陰極から2mmの場所でパドル攪拌を行なった。めっき液は下記組成とし、その総量は約7リットルとした。

【0045】めっき浴組成（1リットル中）

硫酸コバルト

0.2mol

硫酸鉄（II）

0から0.02mol

硫酸銅

0から3g

硫酸アンモニウム

15g

ほう酸

25g

サッカリンナトリウム

1g

酒石酸ナトリウムカリウム

0.1mol

【0046】めっき浴温度は40℃、めっき浴のpHは3.7、電流密度は1.5A/dm²、めっき時間は5分間とし、6000eの直流磁界を印加しながら電気めっきを行ない、厚さ1.2μmの軟磁性薄膜サンプルを得た。

【0047】成膜後、誘導磁気異方性制御を目的として、成膜時の磁化困難軸方向に2kOeの直流磁界を印加しながら300℃にて1時間の真空中アニールを行なった。

9

【0048】得られた各サンプルについて、下記の測定を行った。

【0049】（組成）蛍光X線分析装置、ICPを用いて測定した。

【0050】（保磁力Hc）交流B-Hトレーサーにより60Hzにて測定した。

【0051】（飽和磁束密度Bs）VSMにより測定した。

【0052】（自然電極電位）基準電極に銀/塩化銀電極を用い、常温の0.1N-HCl溶液中で測定した。

【0053】（飽和磁歪値）光てこ法により3Hz、1000eの磁界中で測定した。

【0054】（透磁率）8の字コイル法により5MHz、3mOeにて測定した。

【0055】（X線回折）Cu-K α 線（30kV、40mA）にて評価した。結晶格子は、格子間隔2.05Åをfcc（111）面、1.98Åをbcc（110）面と同定した。

【0056】（C、S分析）CS計を用いて定量分析を行った。

【0057】Cu含有量と保磁力との関係を図1に、Fe含有量と保磁力との関係を図2に、Fe含有量と飽和磁歪値との関係を図3に、Cu含有量と自然電位との関係を図4に示す。

【0058】図1に示されるように、特に低い保磁力はCu含有量5～25重量%の範囲で得られている。なお、Cu含有量が5～25重量%の範囲であっても保磁力の高いサンプルが存在するが、これらはFe含有量が多すぎるために飽和磁歪値が大きいサンプルである。

【0059】また、図2および図3に示されるように、特に低い保磁力はFe含有量が2～13重量%の範囲で得られており、この範囲では飽和磁歪値がゼロ以下となっている。なお、図2においてFe含有量が2～13重量%の範囲であっても保磁力の高いサンプルが存在するが、これらはCu含有量が好ましい範囲を外れるサンプルである。

【0060】また、図4に示されるように、Cuを含有することにより自然電位がゼロに近づき、耐食性が著しく改善されることがわかる。

【0061】なお、Co-10重量%Fe-10重量%Cu膜のC含有量は410ppm、S含有量は330ppmであり、他のサンプルもほぼ同等の値を示した。

【0062】X線回折の結果は、飽和磁歪値の正負により2つに大別された。すなわち飽和磁歪値がゼロ以下のサンプルでは、図5の上段に示されるようにbcc（110）面のピークがほとんど検出されないのに対して、飽和磁歪値が正のサンプルでは図5の下段に示されるようにbcc（110）面が明瞭に観察された。すなわち薄膜磁気ヘッドとして好ましい飽和磁歪値が負の膜は、実質上、fcc（111）の単相であることが判明し

10

た。

【0063】また、Co-10重量%Fe-10重量%Cuのサンプルに、真空中で300℃1時間の磁場中アニールを施して誘導磁気異方性を制御し、Hk=80eとしたサンプルでは、透磁率2000（5MHz）が得られた。なお、このサンプルは、アニールの前後ともにfcc（111）の単相であった。また、飽和磁歪値はアニール前は -3.2×10^{-6} であったがアニール後は -0.9×10^{-6} となっており、好ましい範囲であった。

【0064】＜実施例2＞下記めっき浴を用いて、軟磁性薄膜サンプルを作製した。

【0065】めっき浴組成（1リットル中）

スルファミン酸コバルト

0.1mol

スルファミン酸鉄

0.008mol

スルファミン酸銅

2g

スルファミン酸アンモニウム

15g

ほう酸

30g

サッカリンナトリウム

1g

酒石酸カリウム

0.2mol

【0066】めっき浴のpHは初期に3.0に設定し、その後連続して基板に成膜を行なった。

【0067】めっき浴温度は45℃、電流密度は1A/dm²、めっき時間は10分間とし、2000eの直流磁界を印加して、厚さ1.6μmの軟磁性薄膜サンプルを成膜した。成膜中のめっき浴は透明であった。

【0068】＜比較例1＞めっき浴に酒石酸カリウムを添加しなかった他は実施例2と同様の条件で、サンプルを作製した。成膜途中からめっき浴は濁り、成膜終了後にめっき液をめっき浴槽から排出したところ、浴槽の壁面、底にコロイド状の物質が付着していた。

【0069】実施例2および比較例1のそれぞれのサンプルの保磁力を測定した。結果を図6に示す。図6に示されるように、酒石酸イオンを含有するめっき浴を用いた場合には長時間にわたる多数枚の連続成膜でも軟磁性薄膜の磁気特性が変化しないのに対し、酒石酸イオンを含有しないめっき浴では、成膜数が増えるに従って軟磁性薄膜の磁気特性が急激に劣化することが判明した。

【0070】＜実施例3＞実施例1のめっき浴において硫酸鉄を0.02mol、硫化銅を2.5gに固定し、一方、めっき浴のpHは2から4.6の範囲で変動させ、そのつど1回の成膜を行なった。

【0071】めっき浴温度は45℃、電流密度は1.5A/dm²、めっき時間は20分間とし、6000eの直流

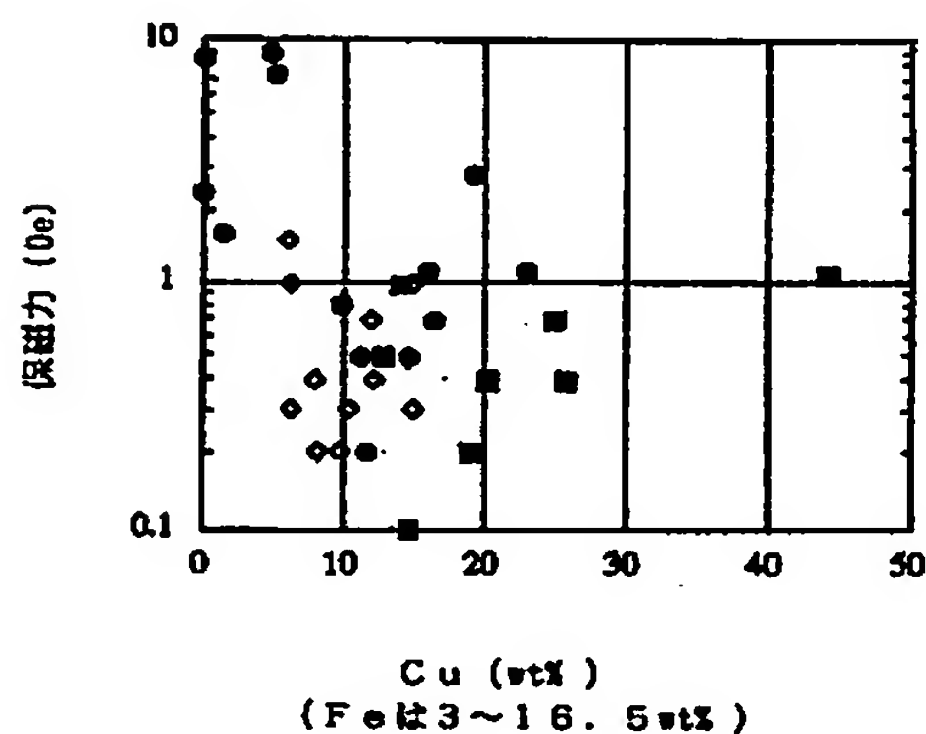
11

磁界を印加した。得られたサンプルの膜厚はpHが低いほど薄くなっており、析出効率が低下していることが判明した。pH 3.5以上ではほぼ一定(約5 μm)の厚さが得られた。

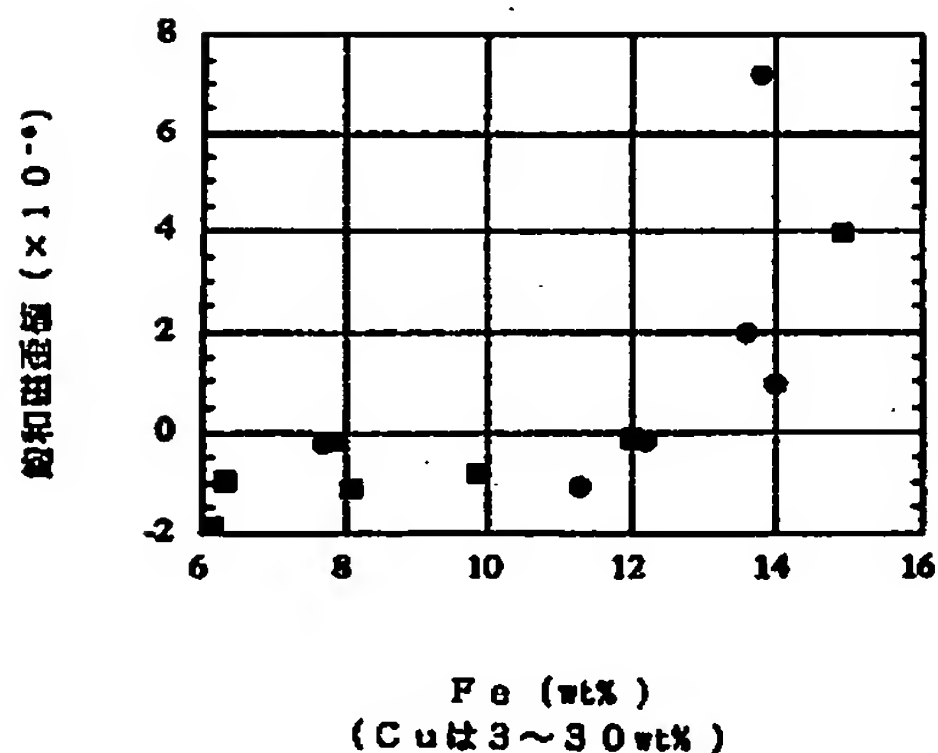
【0072】＜比較例2＞硫酸アンモニウムのかわりに同量の塩化アンモニウムを使用した他は実施例3と同様にしてめっき浴を調合し、実施例3と同様にしてpHを変化させて成膜を行なった。

【0073】実施例3および比較例2それぞれで得られたサンプルについて、保磁力を測定した。図7に、めっき浴のpHと軟磁性薄膜の保磁力との関係を示す。図7に示されるように、Clイオンが存在するめっき浴を用いた比較例2では、低保磁力が得られるpH範囲が狭くなっていることが明らかである。また、Clイオンが存在するめっき浴から得られた膜厚2 μm 以上のサンプルは基板との密着性が悪く、部分的に剥離が見られた。これは内部応力が高いためと考えられる。Clイオンを含まないめっき浴を用いた場合には、このような現象は認

【図1】



【図3】



12

められなかった。

【0074】以上の結果から、本発明の効果が明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】軟磁性薄膜のCu含有量と保磁力との関係を示すグラフである。

【図2】軟磁性薄膜のFe含有量と保磁力との関係を示すグラフである。

【図3】軟磁性薄膜のFe含有量と飽和磁歪値との関係を示すグラフである。

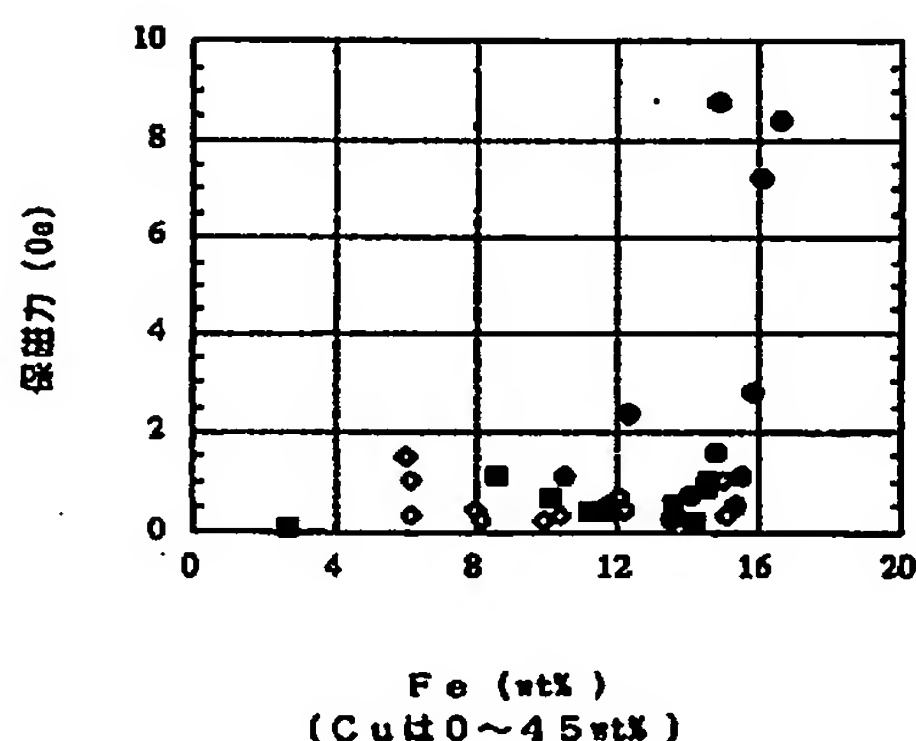
【図4】軟磁性薄膜のCu含有量と自然電位との関係を示すグラフである。

【図5】軟磁性薄膜のX線回折チャートである。

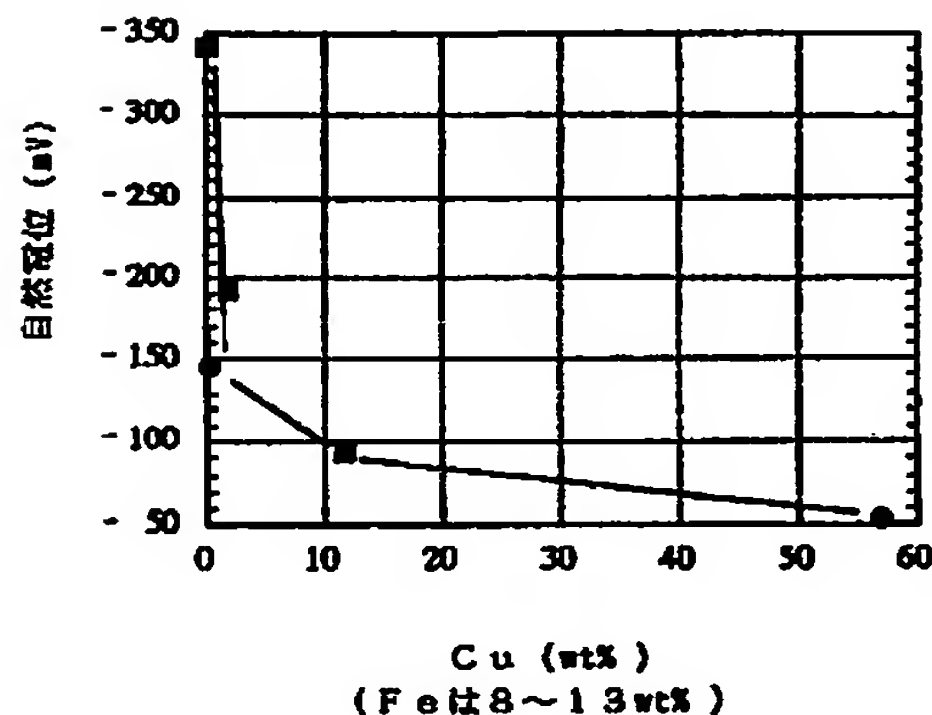
【図6】軟磁性薄膜の成膜数増加による保磁力変化を示すグラフである。

【図7】めっき浴のpHと軟磁性薄膜の保磁力との関係を示すグラフである。

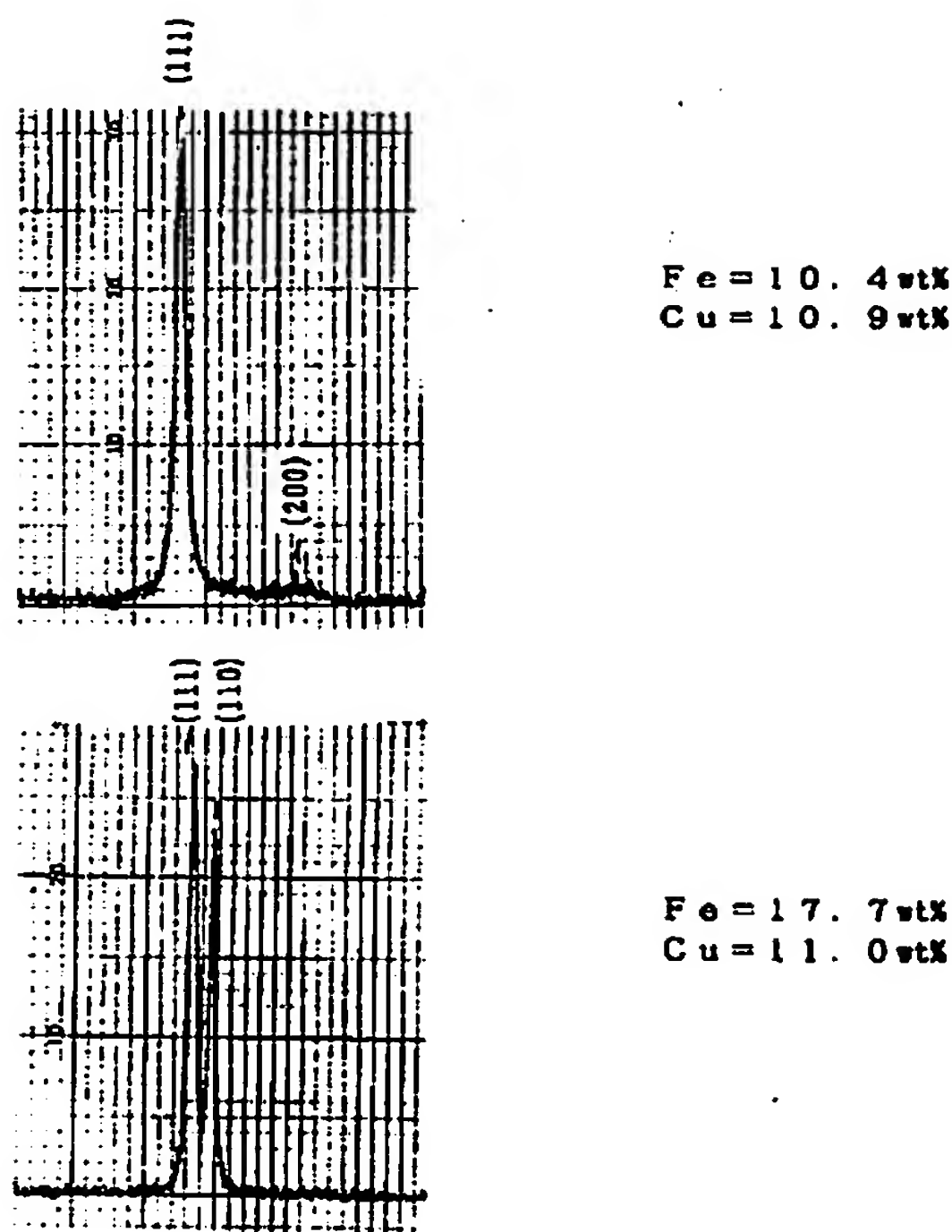
【図2】



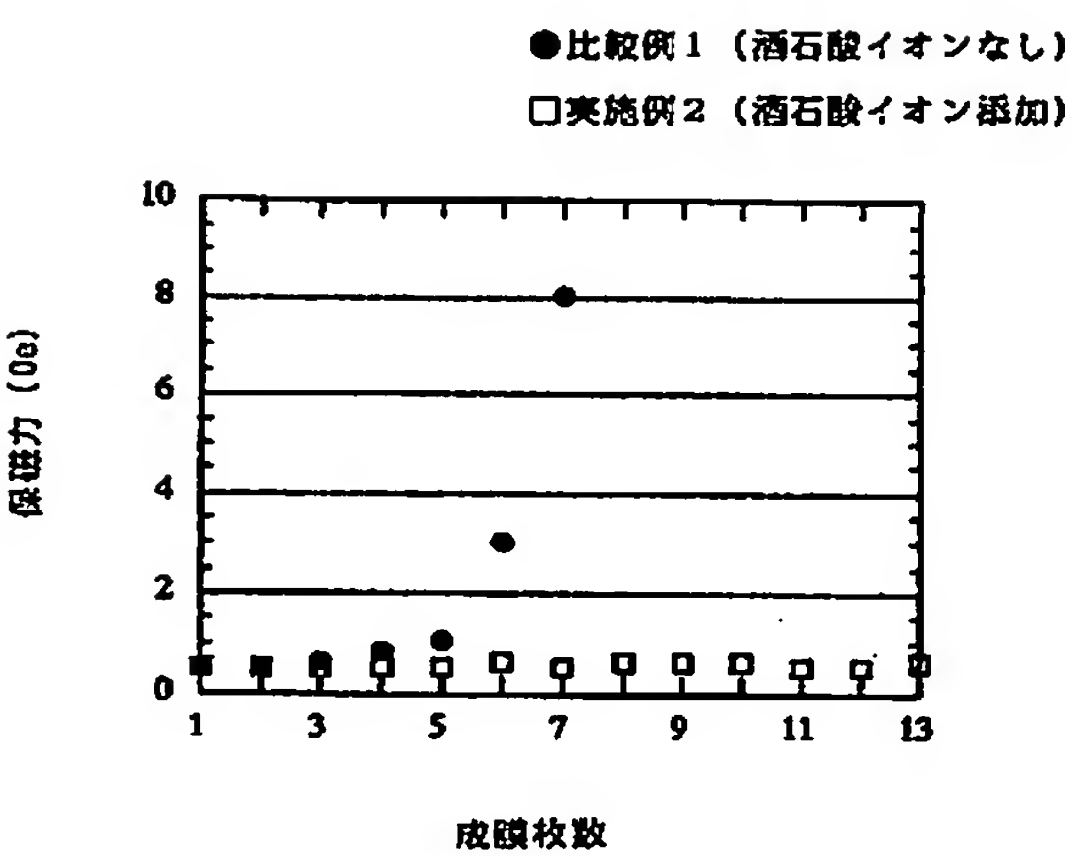
【図4】



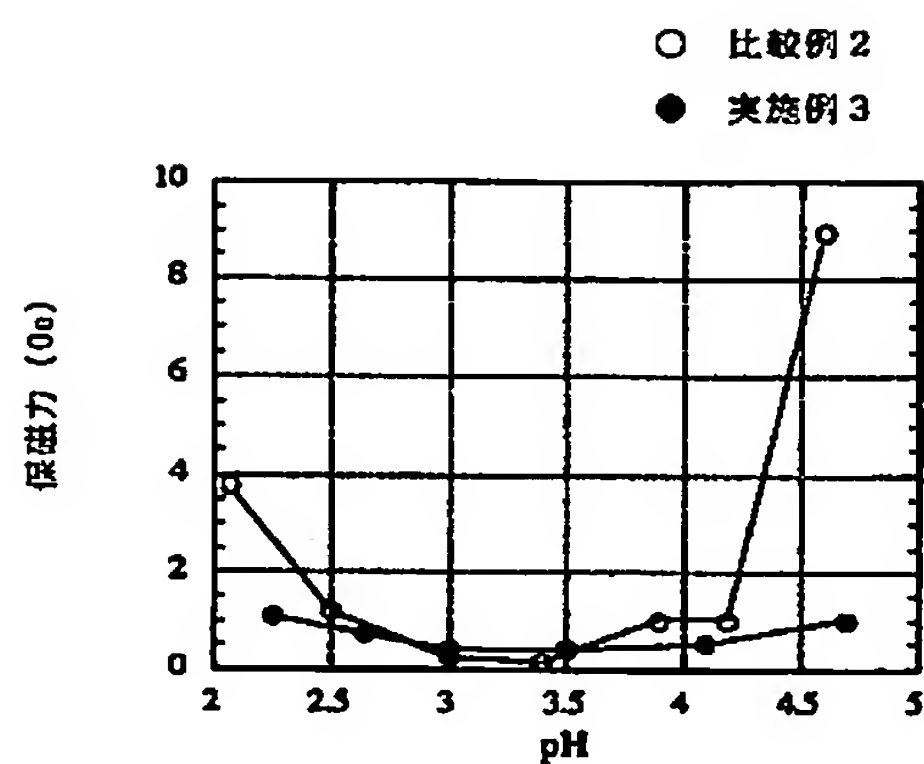
【図5】



【図6】



【図7】



【手続補正書】

【提出日】平成5年5月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】ところで、CoFe合金めっき膜へのCu

の添加が保磁力低下に効果のあることがThe Electrochemical SocietyのPROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON MAGNETIC MATERIALS, PROCESSES AND DEVICES, 91-2, p 579に報告されている。この報告では、0.60eの保磁力とパーマロイの2倍の飽和磁束密度がFe含有量

10.5重量%のときに得られている。この報告におけるCoFeCu合金めっき膜は、fcc相とbcc相とが混在した構造である。また、保磁力の低い組成範囲は主としてFeの含有量によって支配され、Feの含有量が10～12重量%の狭い範囲でだけ10e以下の保磁力となっている。一方、Cuに関しては、2重量%以上含まれれば保磁力が低くなり、Hkの制御のために添加量を決定することなどが開示されている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】(X線回折)Cu-K α 線(30kV, 40mA)にて評価した。結晶構造は(111)面、(200)面からfcc、(110)面からbccと同定した。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-251978

(43)Date of publication of application : 09.09.1994

(51)Int.Cl. H01F 41/26
H01F 10/16

(21)Application number : 05-060889

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 25.02.1993

(72)Inventor : SHINOURA OSAMU
UEJIMA SATOSHI

(54) SOFT MAGNETIC THIN FILM AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably provide a soft magnetic thin film which is low in coercive force, high in saturation magnetic flux density, excellent in resistance to corrosion, and low in characteristics dispersion.

CONSTITUTION: A soft magnetic thin film whose main components are Co, Fe, and Cu is formed through a wet plating method, wherein organic acid ion- containing plating bath and/or CE ion- substantially free plating bath is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the soft magnetism thin film which is the approach of manufacturing the soft magnetism thin film which uses Co, Fe, and Cu as a principal component using the wet galvanizing method, and is characterized by using the plating bath containing organic-acid ion in addition to Co ion, Fe ion, and Cu ion.

[Claim 2] The manufacture approach of the soft magnetism thin film of claim 1 that said organic-acid ion is at least one sort chosen from succinic-acid ion, citric-acid ion, malonic-acid ion, maleic-acid ion, gluconic-acid ion, and tartaric-acid ion.

[Claim 3] The manufacture approach of the soft magnetism thin film of claim 2 using tartaric-acid ion as said organic-acid ion.

[Claim 4] The manufacture approach of claim 1 whose concentration under plating bath of said organic-acid ion is 0.01-1.0 mols/l. thru/or one soft magnetism thin film of 3.

[Claim 5] The manufacture approach of the soft magnetism thin film which is the approach of manufacturing the soft magnetism thin film which uses Co, Fe, and Cu as a principal component using the wet galvanizing method, and is characterized by using the plating bath which does not contain Cl ion substantially.

[Claim 6] The manufacture approach of the soft magnetism thin film of claim 5 using a sulfate as a source of supply of Co ion under plating bath, Fe ion, and Cu ion.

[Claim 7] The manufacture approach of the soft magnetism thin film of claims 5 or 6 using a plating bath according to claim 1 to 4 as said plating bath.

[Claim 8] The manufacture approach of claim 1 which gives annealing in a field after soft magnetism thin film formation thru/or one soft magnetism thin film of 7.

[Claim 9] The soft magnetism thin film with which 2 - 13 % of the weight and the remainder is [Fe content] Co(es) substantially, and Cu content is characterized by being formed by the manufacture approach of claim 1 thru/or either of 8 four to 30% of the weight.

[Claim 10] It is the soft magnetism thin film which uses Co, Fe, and Cu as a principal component, and consists of fcc phases, and coercive force is 1 Oe. Soft magnetism thin film characterized by being the following.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of manufacturing a soft magnetism thin film using the wet galvanizing method, and a soft magnetism thin film.

[0002]

[Description of the Prior Art] High corrosion resistance is needed for the magnetic thin film of the thin film magnetic head or a thin film transformer for the improvement in dependability at the same time the soft magnetic characteristics which were [saturation magnetic flux density / low coercive force, / high] excellent are required. Although it is common to be formed by the liquid phase forming-membranes methods, such as the gaseous-phase forming-membranes methods, the galvanizing methods, etc., such as a spatter, as for such a magnetic thin film, membrane formation of a large area is easy for the galvanizing method, and moreover the homogeneous high film is obtained, and there is an advantage that there are few man days and a facility is cheap in it.

[0003] The rise of recording density in recent years has a large part by the rise of the coercive force of a record medium. In order to fully write in the big record medium of coercive force, it is necessary to generate a stronger field from a recording head. Moreover, for high density record, the high saturation-magnetic-flux-density ingredient which can expect a desired shielding effect by the thinner film is needed also for the magnetic material of the shielding layer of MR inductive combined head. For this reason, the high saturation-magnetic-flux-density ingredient more than the nickel-Fe alloy (permalloy) widely used from the former is called for.

[0004] A Co-Fe system alloy is mentioned as one of the soft magnetism plating film which fills such a magnetic-properties-demand. For example, the CoFe soft magnetism film which carried out the eutectoid of the S using a naphthalene tris RUHON acid and propyne oar is indicated by Japanese Patent Application No. No. 122515 [three to]. Particle detailed-ization is realized by this CoFe soft magnetism film, and it is coercive force 1 Oe. The following values are reported.

[0005] the Kokusai Electric chemistry association's (ISE) PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON MAGNETIC MATERIALS, PROCESSES AND DEVICES, and 90-8,361 (1990) **** -- degradation of magnetic properties according [Fe] to the crystal structure of 10 - 14% of the weight of a CoFe alloy, magnetic properties, and heat treatment etc. is reported. [moreover,] In this report, the coercive force (about 3 Oe) of min [Fe] in the neighborhood is acquired 11.5% of the weight.

[0006] However, as compared with the nickel-Fe alloy which is widely used from the former and which is a hyposaturation flux density ingredient comparatively, corrosion resistance was inferior in the CoFe alloy. Moreover, since it was the big presentation system of a crystal magnetic anisotropy, detailed-izing of the particle for giving the target uniaxial magnetic anisotropy was difficult.

[0007] when Rh is added, while addition of the 3rd element is effective for corrosion-resistant improvement, for example, maintaining a high property -- corrosion resistance -- it can improve (Japanese Patent Application No. No. 4192 [four to]) -- Rh is very expensive.

[0008] By the way, it is reported to the Kokusai Electric chemistry association's (ISE) PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON MAGNETIC MATERIALS, PROCESSES AND DEVICES,

91-2, and p579 that effectiveness is [addition of Cu to the CoFe alloy-plating film] in a coercive force fall. By this report, it is 0.6 Oe. It is obtained when twice as many saturation magnetic flux density as coercive force and a permalloy is 10.5 % of the weight of Fe contents. The CoFeCu alloy-plating film in this report is the structure in which the fcc phase and the bcc phase were intermingled. Moreover, the low presentation range of coercive force is 1 Oe only in the narrow range whose content of Fe the content of Fe mainly rules over and is 10 - 12 % of the weight. They are the following coercive force. On the other hand, about Cu, if contained 2% of the weight or more, coercive force will become low, and it is Hk. Determining an addition for control etc. is indicated.

[0009] However, the membrane formation stabilized since deposition potentials differed greatly is difficult for Co, and Fe and Cu, and since a presentation changes especially with the pH of a plating bath a lot, in continuation membrane formation, the magnetic-properties change by presentation fluctuation poses a problem. Moreover, although the high property is acquired in the above-mentioned report at the time of the mixed phase of bcc and fcc, when the rate of an abundance ratio of these phases changes, it is thought that a property also tends to change.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made from such a situation and it aims at suppressing dispersion in a property, being stabilized and offering the soft magnetism thin film which has low coercive force, high saturation magnetic flux density, and high corrosion resistance.

[0011]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (10).

(1) The manufacture approach of the soft magnetism thin film which is the approach of manufacturing the soft magnetism thin film which uses Co, Fe, and Cu as a principal component using the wet galvanizing method, and is characterized by using the plating bath containing organic-acid ion in addition to Co ion, Fe ion, and Cu ion.

(2) The manufacture approach of the soft magnetism thin film the above (1) that said organic-acid ion is at least one sort chosen from succinic-acid ion, citric-acid ion, malonic-acid ion, maleic-acid ion, gluconic-acid ion, and tartaric-acid ion.

(3) The manufacture approach of the soft magnetism thin film the above (2) using tartaric-acid ion as said organic-acid ion.

(4) The above (1) whose concentration under plating bath of said organic-acid ion is 0.01-1.0 mols/l. thru/or the manufacture approach of one soft magnetism thin film of (3).

(5) The manufacture approach of the soft magnetism thin film which is the approach of manufacturing the soft magnetism thin film which uses Co, Fe, and Cu as a principal component using the wet galvanizing method, and is characterized by using the plating bath which does not contain Cl ion substantially.

(6) The manufacture approach of the soft magnetism thin film the above (5) using a sulfate as a source of supply of Co ion under plating bath, Fe ion, and Cu ion.

(7) The manufacture approach of of the above (5) or the soft magnetism thin film of (6) using the plating bath of the above (1) thru/or the publication to either of (4) as said plating bath.

(8) The above (1) which gives annealing in a field after soft magnetism thin film formation thru/or the manufacture approach of one soft magnetism thin film of (7).

(9) The soft magnetism thin film with which 2 - 13 % of the weight and the remainder is [Fe content] Co(es) substantially, and Cu content is characterized by being formed by the above (1) thru/or one manufacture approach of (8) four to 30% of the weight.

(10) It is the soft magnetism thin film which uses Co, Fe, and Cu as a principal component, and consists of fcc phases, and coercive force is 1 Oe. Soft magnetism thin film characterized by being the following.

[0012]

[Function and Effect] In this invention, since the plating bath containing organic-acid ion, such as tartaric-acid ion, is used, it is good, and the stability, especially pH stability of a plating bath are stabilized, and can manufacture the soft magnetism thin film of a high property.

[0013] Moreover, if continuation membrane formation is performed, pH of a plating bath will tend to become high, the coercive force of the film formed will become high at this time, but in this invention, by using the plating bath which does not contain Cl ion substantially, also when pH of a plating bath becomes high, the soft magnetism thin film of low coercive force can be formed. Moreover, since a soft magnetism thin film with small internal stress can be formed in this case, it is 4 micrometers about thickness. Even when it considers as the above, low coercive force is acquired, and the very suitable soft magnetism thin film for the thin film magnetic head or the core of a thin film transformer is obtained.

[0014] Since Cu is contained, the soft magnetism thin film of this invention has good corrosion resistance, and there is little change of magnetic properties with time, and it is reliable. Specifically, the value of -100mV or more is acquired as rest potential when using silver/silver chloride electrode for a reference electrode in 0.1 N-HCl solutions. This is the corrosion resistance more than a permalloy and an EQC. Moreover, 2 Oe In the following and a pan, it is 1 Oe. The following low coercive force is acquired easily. Although the rate of each phase will be changed by the delicate difference among manufacture conditions and magnetic properties will also be changed in connection with this in the mixed phase of a fcc phase and a bcc phase, it is 1 Oe at fcc single phase structure in this invention. Since the following low coercive force is acquired, it is stabilized and a low coercive force soft magnetism thin film can be manufactured.

[0015]

[Elements of the Invention] Hereafter, the concrete configuration of this invention is explained to a detail.

[0016] In this invention, a soft magnetism thin film is formed using the wet galvanizing method. The soft magnetism thin film manufactured by this invention uses Co, Fe, and Cu as a principal component.

[0017] The content of Cu is 5 - 25 % of the weight more preferably four to 30% of the weight. Sufficient magnetic properties and corrosion resistance are not acquired with Cu content being said under range, but if said range is exceeded, saturation magnetic flux density will fall.

[0018] The content of Fe is 8 - 12 % of the weight more preferably two to 13% of the weight. Magnetic properties also become low, while a bcc phase will appear and magnetostriction will become large at a forward side, if saturation magnetic flux density is low in Fe content being said under range and said range is exceeded.

[0019] In this invention, the plating bath which contains Co ion, Fe ion, and Cu ion as a plating bath is used. Since it is desirable to use the plating bath which does not contain Cl ion substantially in this invention, as for the source of supply of each ion of Co, Fe, and Cu, it is desirable to choose from the water-soluble salt which does not contain chlorides, such as a sulfate, sulfamate, acetate, and a nitrate, and it is desirable to use a sulfate especially from a cheap thing. Moreover, Co ion and Fe ion can also be supplied by being immersed during a plating bath, and carrying out the natural dissolution of the metal, or dissolving an anode plate by electrolysis.

[0020] In addition, although it is most desirable that Cl ion does not contain at all during a plating bath, if not contained substantially, if Cl ion concentration is 0.01 mols/l. or less preferably, sufficient effectiveness will be acquired, for example.

[0021] 0.05-5 mols /of concentration of Co ion under plating bath are [l.] 0.1-1 mol/l. more preferably. If the fall of a deposit rate becomes it remarkable that Co ion concentration is said under range and said range is exceeded, the viscosity of a plating bath will rise, and workability will fall, and membrane formation into a detailed resist pattern will become difficult.

[0022] Although Fe ion concentration under plating bath should just determine suitably that a desired film presentation is acquired since the ratio of Co ion concentration and Fe ion concentration is the big factor which determines a film presentation, it is [l.] 0.01-1 mol/l. more preferably 0.001-5 mols /.

[0023] Although what is necessary is just to also determine the concentration of Cu ion under plating bath suitably according to the presentation made into the purpose, 0.005-50g /is [l.] 0.01-25g/l. more preferably.

[0024] In addition to these ion, during a plating bath, organic-acid ion is contained as a stabilizing

agent. As organic-acid ion, at least one sort chosen from succinic-acid ion, citric-acid ion, malonic-acid ion, maleic-acid ion, gluconic-acid ion, and tartaric-acid ion is desirable, and especially tartaric-acid ion is effective. What is necessary is to choose from a tartaric acid, a potassium sodium tartrate (Rochell salt), the sodium tartrate, etc. suitably, and just to use as a source of supply of tartaric-acid ion. As for the concentration of the organic-acid ion under plating bath, it is desirable to carry out in 0.01–1.0 mols/l. If the effectiveness according that the concentration of organic-acid ion is said under range to addition is inadequate and said range is exceeded, the viscous rise of a plating bath and the fall of a deposit rate will arise, and also the cost of plating bath preparation will become high. In addition, as for the mol concentration of organic-acid ion, it is desirable that it is 0.1 to 2 twice the mol concentration of the metal ion under plating bath.

[0025] pH of a plating bath — desirable — 2.0–5.0 — it is 2.5–4.0 more preferably. Hydrogen generating becomes dominant for pH to be said under range, and a membrane formation rate becomes slow, and if said range is exceeded, it will be easy to produce especially precipitate of trivalent iron.

[0026] In addition, although the various additives usually used may be added during a plating bath, since it is desirable not to make Cl ion contain in this invention as mentioned above, not using is desirable [chlorides, such as a sodium chloride currently generally used as a conductive improver,].

[0027] A film presentation changes with current density by the wet galvanizing method using the plating bath mentioned above. That is, at the time under of the deposition potential of Co and Fe, the pure Cu film is formed by the low current consistency, and if it becomes high current density and becomes more than the deposition potential of Co and Fe, a Co-Fe-Cu alloy deposits. And along with the rise of current density, the deposit rate of Co and Fe becomes quick, and Cu content in the film falls relatively. In order to keep the relative deposit ratio of Cu constant, the ion under bath which decreases as film formation progresses is filled up. It will become easy [a supplement] if ion consumption is stable. Moreover, the relative deposit ratio of Cu can be kept constant also by managing the current density at the time of membrane formation, i.e., potential. In this case, although a membrane formation rate changes, it becomes possible to save the time and effort of control of bath.

[0028] Although it is desirable that it is divalent ion as for Fe ion under plating bath, divalent ion oxidizes, turns into trivalent ion, and tends to produce precipitate. Generally the method of using the side reaction at the time of being immersed in a plating bath and carrying out the natural dissolution of addition of an ascorbic acid, hypophosphorous acid, or a reducing agent like the salt and the metal of Co and Fe as an approach of returning trivalent Fe ion, is learned. However, if trivalent Fe ion is little, there may be effectiveness in leveling nature etc. satisfactory. In addition, it is also desirable to add chelating agents, such as EDTA and a gluconic acid, for precipitate prevention. The above-mentioned organic-acid ion also has such precipitate prevention effectiveness.

[0029] An organic brightener may be made to contain during a plating bath. As an organic brightener, saccharin is desirable. It is desirable 0.5g [l.] /or more, then to carry out an addition in 1–6g/l. in consideration of consumption in use etc., although it is enough.

[0030] As for surfactants, such as sodium lauryl sulfate besides these, etc., during a plating bath, it is desirable that the component added by the usual electroplating bath contains suitably.

[0031] In order to obtain the soft magnetism thin film of outstanding magnetic properties, it is desirable to remove the particle and hydroxide under plating bath by continuation filtering. In this case, when capacity of a plating bath is set to V, a filtration flow rate has the desirable above in between by $V \times 0.11/$. A filter mesh is 0.2 micrometers when forming membranes into a detailed resist pattern especially, although what is necessary is just to choose suitably according to an application. Considering as the following is desirable.

[0032] From a viewpoint of particle removal, TiPt of insolubility and the ferrite electrode of an anode plate are desirable. However, since oxidation reaction occurs in an anode plate, it is desirable to dissociate with the cathode section, for example by ion exchange membrane.

[0033] The current density at the time of membrane formation is 0.01 – 5 A/dm². What is

necessary is just to choose according to the purpose in the range. The alternating current concomitant use mold performed to pulse electrolysis or the cathode dissolution besides a direct current is also possible. It is also possible to make the amount of eutectoids of Cu produce a big difference, and to consider as multilayers structure by impressing three or more kinds of two or more electrical potential differences which contain electrical-potential-difference zero especially in pulse electrolysis. In this case, since the substitution reaction of Cu occurs in the case of a zero current and nonmagnetic Cu film is formed, a thin film with a good RF property is obtained. [0034] Moreover, the content of Cu can also make it easy to consider as the inclination structure of changing in the membranous thickness direction by changing current density continuously. Membranous saturation magnetic flux density changes with Cu contents. In case it applies to the thin film magnetic head, it is also possible to prepare the solitary-wave form at the time of playback by making a gap side into high saturation magnetic flux density, and making the opposite side into hyposaturation flux density.

[0035] Moreover, multilayering is possible also by not changing the electrical potential difference impressed from the outside, placing the shield which has a slit and a hole near the cathode, and moving this. In this case, it becomes the presentation from which the field which current density concentrated locally by the slit etc., and other low current consistency fields differ, and multilayers are obtained.

[0036] Although the film of multilayer structure is used for a case to raise a RF property as it is, it is also possible to use it as homogeneity presentation film using the diffusion by heat treatment etc.

[0037] As a solvent of a plating bath, a nonaqueous solvent, for example, methyl alcohol, dimethylformamide, ethyl alcohol, propylene carbide, fused salt, etc. are [other than usual water] usable.

[0038] Moreover, the soft magnetism thin film of this invention is containing one or more sorts of elements chosen from Cr, Sn, Ru, Au, Pd, Ag, Mn, P, B, In, Mo, Pb, Re, W, Zn, Rh, Zr, Pt, etc. 3 or less % of the weight, and improvement in a RF property etc. is expected. Moreover, these elements are used as an impurity, and since carrying out minute amount content is not admitted, either, especially trouble is possible [thing] also for the cost reduction by use of a cheap reagent. However, when a content exceeds 3 % of the weight, since it has a bad influence on magnetic properties or the fall of saturation magnetic flux density is invited to them in many cases, cautions are required.

[0039] Since C and S by which minute amount content is carried out have big effect to magnetic properties, cautions are needed for the film. It is specifically [both] 500 ppm. It is desirable that it is the following.

[0040] To the soft magnetism thin film of this invention, it is desirable to give uniaxial anisotropy in the target direction. As the approach of uniaxial anisotropy grant, annealing in a field after membrane formation among a field or membrane formation can be used. The approach of forming membranes in a fixed direct-current field as membrane formation among a field is common. However, the soft magnetism thin film of this invention requires rationalization of Hk in many cases, in order for an anisotropy field Hk to become large too much in many cases and to obtain high permeability. The approach of making the direction of a field at the time of membrane formation among a rectangular field, membrane formation among annealing in rotating magnetic field or a direct-current field, and annealing in a direct-current field intersect perpendicularly in a field as the rationalization approach of Hk etc. is effective. Membrane formation among a rectangular field is possible by generating a magnetic field with a coil and impressing a current by turns. Moreover, in using a permanent magnet, it becomes possible by rotating 90 degrees of cathode. Since a saturation magnetostriction value increases to a positive direction in many cases in the case of annealing, it is desirable to form membranes so that the saturation magnetostriction value after annealing may turn into a desired value. In order to reduce the Barkhausen noise of the thin film magnetic head, it is supposed that it is necessary to maintain the saturation magnetostriction value of a soft magnetism thin film at a negative small value. For this purpose, at the time of membrane formation, it considers as negative, a little big magnetostriction, and it designs so that it may become a negative small value after annealing.

[0041] That what is necessary is just to determine suitably the thickness of the soft magnetism thin film of this invention according to the purpose, especially a limit is usually 0.5–10 micrometers, in order to acquire low coercive force, although there is nothing. When considering as extent is desirable and it applies to the thin film magnetic head, it is 0.5–4.5 micrometers. When applying to extent and a thin film transformer, it is 3–7 micrometers. Considering as extent is desirable.

[0042]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[0043] On the Corning 7059 glass of the $1 > 10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ thickness of $<$ examples, it is 500A about a permalloy to 50A and a pan in titanium by the spatter. The substrate which formed membranes was used. After being immersed in 1N-hydrochloric acid (ordinary temperature) for 30 seconds as plating pretreatment and rinsing, the soft magnetism thin film sample was formed on the following plating conditions. In addition, the substrate which performed the processing same to the glass plate of 0.1mm thickness as the above-mentioned substrate separately was used for the sample for saturation magnetostriction value measurement.

[0044] The auxiliary cathode was formed in the perimeter of the substrate under plating bath with the copper plate. The configuration of the whole cathode is 3 inches discoid, and used the TiPt plate of the diameter of 4 inch for the anode plate. The cross section performed paddle stirring for stirring from cathode with the period of a between by /60 times in the 2mm location using the triangular paddle. Plating liquid was considered as the following presentation and the total amount was made into about 7l.

[0045] 0.2 mol iron(II) sulfate of plating bath presentation (inside of 1l.) cobalt sulfate

It is 0.1 mols [0046] of acid 25g saccharin sodium 1g potassium sodium tartrates 15g way of 3g ammonium sulfates from the zero to 0.02-mol copper sulfate 0. pH of 40 degrees C and a plating bath sets 1.5 A/dm² and plating time amount to 3.7, current density is set as for 5 minutes, electroplating is performed, impressing the direct-current field of 600Oe, and plating bath temperature is 1.2 micrometers in thickness. The soft magnetism thin film sample was obtained.

[0047] Annealing in a vacuum of 1 hour was performed at 300 degrees C after membrane formation, impressing the direct-current field of 2kOe(s) in the direction of a hard axis at the time of membrane formation for the purpose of induced-magnetic-anisotropy control.

[0048] The following measurement was performed about each obtained sample.

[0049] (Presentation) It measured using X-ray fluorescence equipment and ICP.

[0050] (Coercive force H_c) It measured in 60Hz with the alternating current B-H marker.

[0051] (Saturation magnetic flux density B_s) It measured by VSM.

[0052] (Natural electrode potential) Silver/silver silver chloride electrode was used for the reference electrode, and it measured in 0.1 N-HCl solution of ordinary temperature.

[0053] (Saturation magnetostriction value) It measured in the field of 3Hz and 100Oe by the optical-lever method.

[0054] (Permeability) They are 5MHz and 3mOe by the character coil magnetization method of 8. It measured.

[0055] (X diffraction) Cu-k alpha rays (30kV, 40mA) estimated. A crystal lattice is lattice spacing 2.05A. A fcc (111) side and 1.98A The bcc (110) side was identified.

[0056] (C, S analysis) Quantitative analysis was carried out using CS meter.

[0057] The relation which it is [relation / Cu content and / coercive force] with Cu content and rest potential about the relation between Fe content and a saturation magnetostriction value in drawing 2 in the relation between Fe content and coercive force at drawing 1 is shown in drawing 3 at drawing 4 .

[0058] As shown in drawing 1 , especially low coercive force is acquired in the range of 5 – 25 % of the weight of Cu contents. In addition, even if Cu content is the range which is 5 – 25 % of the weight, the high sample of coercive force exists, but since these have too many Fe contents, they are samples with a large saturation magnetostriction value.

[0059] Moreover, as shown in drawing 2 and drawing 3 , especially low coercive force is acquired in the range whose Fe content is 2 – 13 % of the weight, and the saturation magnetostriction value has become below zero in this range. In addition, although the high sample of coercive force exists

even if it is the range whose Fe content is 2 – 13 % of the weight in drawing 2 , these are samples which separate from the range where Cu content is desirable.

[0060] Moreover, as shown in drawing 4 , by containing Cu shows that rest potential approaches zero and corrosion resistance is improved remarkably.

[0061] in addition, C content of the Co-10-% of the weight Fe-10-% of the weight Cu film -- 410 ppm and S content -- 330 ppm it is -- the value with other almost equivalent samples was shown.

[0062] The result of an X diffraction was divided roughly into two by the positive/negative of a saturation magnetostriction value. That is, to the peak of a bcc (110) side hardly being detected, as a saturation magnetostriction value is shown to the upper case of drawing 5 by the sample below zero, as a saturation magnetostriction value was shown to the lower berth of drawing 5 by the forward sample, the bcc (110) side was observed clearly. That is, it became clear that the film negative in a saturation magnetostriction value desirable as the thin film magnetic head was the single phase of a perovskite top and fcc (111).

[0063] Moreover, annealing in a magnetic field of 300-degree-C 1 hour is given in a vacuum to the sample of Co-10 % of the weight Fe-10 % of the weight Cu, induced magnetic anisotropy is controlled, and it is $H_k=8$ Oe. Permeability 2000 (5MHz) was obtained with the sample carried out. In addition, the annealing order of this sample was the single phase of fcc (111). Moreover, although the saturation magnetostriction value was -3.2×10^{-6} before annealing, after annealing was set to -0.9×10^{-6} , and was the desirable range.

[0064] The soft magnetism thin film sample was produced using the <example 2> following plating bath.

[0065] It is 0.2 mols [0066] of acid 30g saccharin sodium 1g potassium tartrates 15g way of 2g ammonium sulfamate of 0.008-mol sulfamic acid copper of plating bath presentation (inside of 1l.) sulfamic acid cobalt 0.1mol sulfamic acid iron. pH of a plating bath was set as 3.0 in early stages, and formed membranes to the substrate continuously after that.

[0067] Plating bath temperature sets 1 A/dm² and plating time amount as 45 degrees C, current density is set as for 10 minutes, and it is 200 Oe. A direct-current field is impressed and it is 1.6 micrometers in thickness. The soft magnetism thin film sample was formed. The plating bath under membrane formation was transparent.

[0068] A potassium tartrate was not added to the <example 1 of comparison> plating bath, and also it is the same conditions as an example 2, and the sample was produced. When the plating bath became muddy from the membrane formation middle and plating liquid was discharged from the plating bath tub after membrane formation termination, the matter of colloid had adhered to the wall surface of an organ bath, and the bottom.

[0069] The coercive force of each sample of an example 2 and the example 1 of a comparison was measured. A result is shown in drawing 6 . a long time is covered when the plating bath containing tartaric-acid ion is used, as shown in drawing 6 -- many -- in the plating bath by which continuation membrane formation of several sheets does not contain tartaric-acid ion to the magnetic properties of a soft magnetism thin film not changing, either, the thing whose numbers of membrane formation increase and which it is alike, and it follows and the magnetic properties of a soft magnetism thin film deteriorate rapidly became clear.

[0070] It sets to the plating bath of the <example 3> example 1, and is 2.5g about 0.02 mols and copper sulfide in an iron sulfate. Fixing, on the other hand, pH of a plating bath was fluctuated in 2 to 4.6, and performed one membrane formation each time.

[0071] Plating bath temperature sets 1.5 A/dm² and plating time amount as 45 degrees C, current density is set as for 20 minutes, and it is 600 Oe. The direct-current field was impressed. The thickness of the obtained sample is so thin that pH is low, and it became clear that deposit effectiveness was falling. By 3.5 or more pH, the thickness of regularity (about 5 micrometers) was obtained mostly.

[0072] The ammonium chloride of tales doses was used instead of the <example 2 of comparison> ammonium sulfate, and also the plating bath was prepared like the example 3, and membranes were formed by changing pH like an example 3.

[0073] an example 3 and the example 2 of a comparison -- coercive force was measured about

the sample which could come out, respectively. The relation between pH of a plating bath and the coercive force of a soft magnetism thin film is shown in drawing 7 . As shown in drawing 7 , it is clear that pH range where low coercive force is acquired is narrow in the example 2 of a comparison using the plating bath in which Cl ion exists. 2 micrometers of moreover, thickness obtained from the plating bath in which Cl ion exists The above sample had bad adhesion with a substrate, and exfoliation was seen partially. Since internal stress is high, this is considered. Such development was not accepted when the plating bath which does not contain Cl ion was used. [0074] The effectiveness of this invention is clear from the above result.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the relation between Cu content of a soft magnetism thin film, and coercive force.

[Drawing 2] It is the graph which shows the relation between Fe content of a soft magnetism thin film, and coercive force.

[Drawing 3] It is the graph which shows the relation between Fe content of a soft magnetism thin film, and a saturation magnetostriction value.

[Drawing 4] It is the graph which shows the relation between Cu content of a soft magnetism thin film, and rest potential.

[Drawing 5] It is the X diffraction chart of a soft magnetism thin film.

[Drawing 6] It is the graph which shows the coercive force change by the increment in the number of membrane formation of a soft magnetism thin film.

[Drawing 7] It is the graph which shows the relation between pH of a plating bath, and the coercive force of a soft magnetism thin film.

[Translation done.]

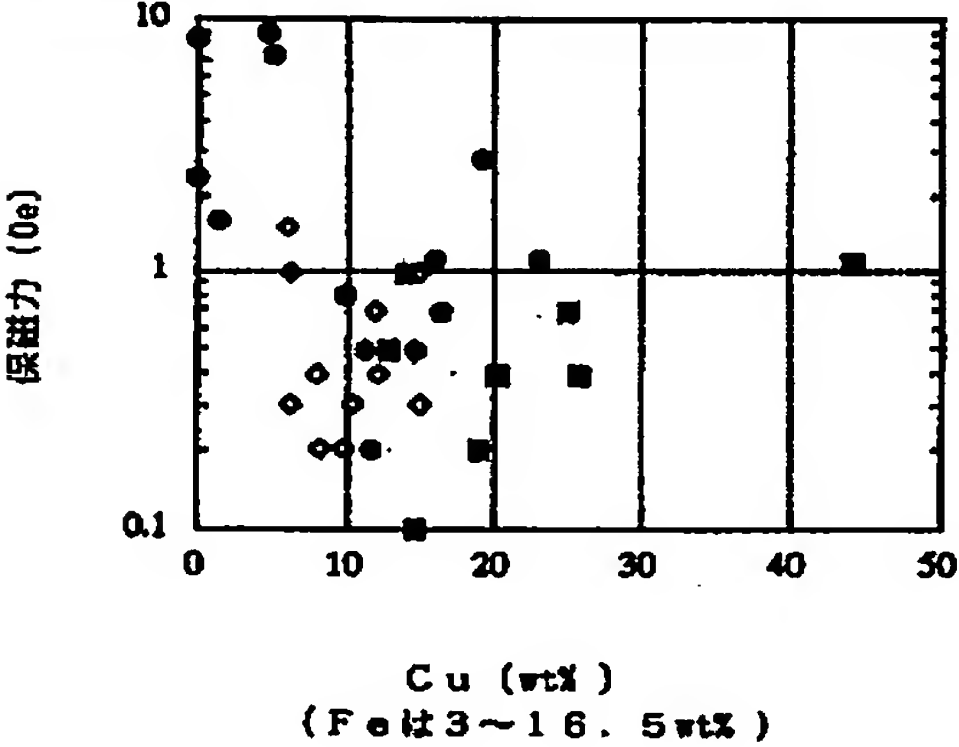
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

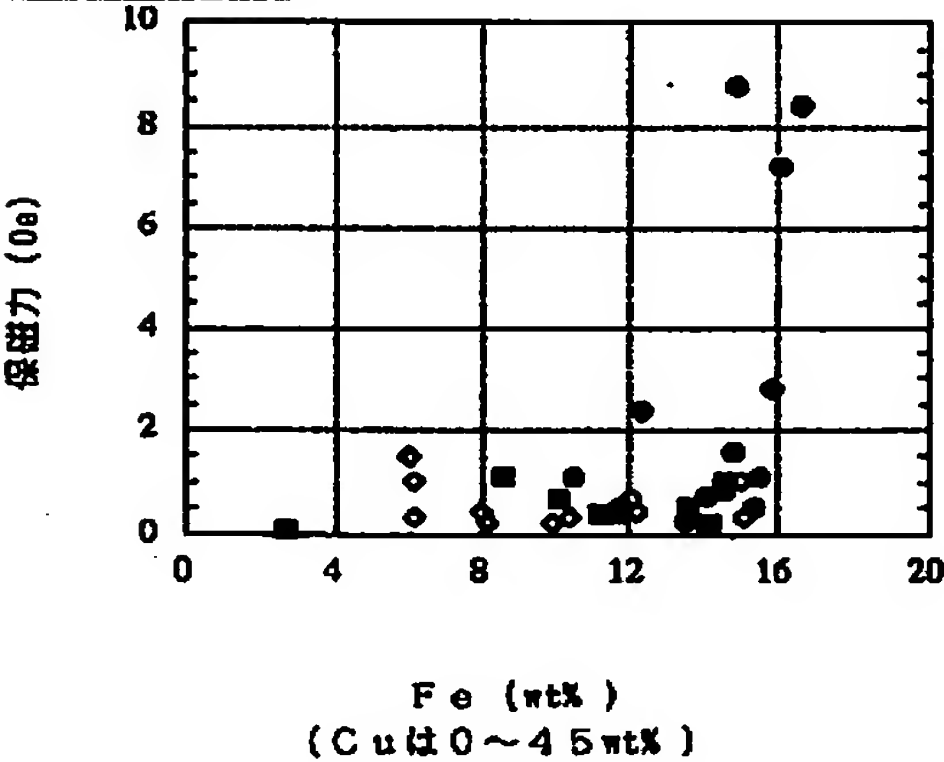
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

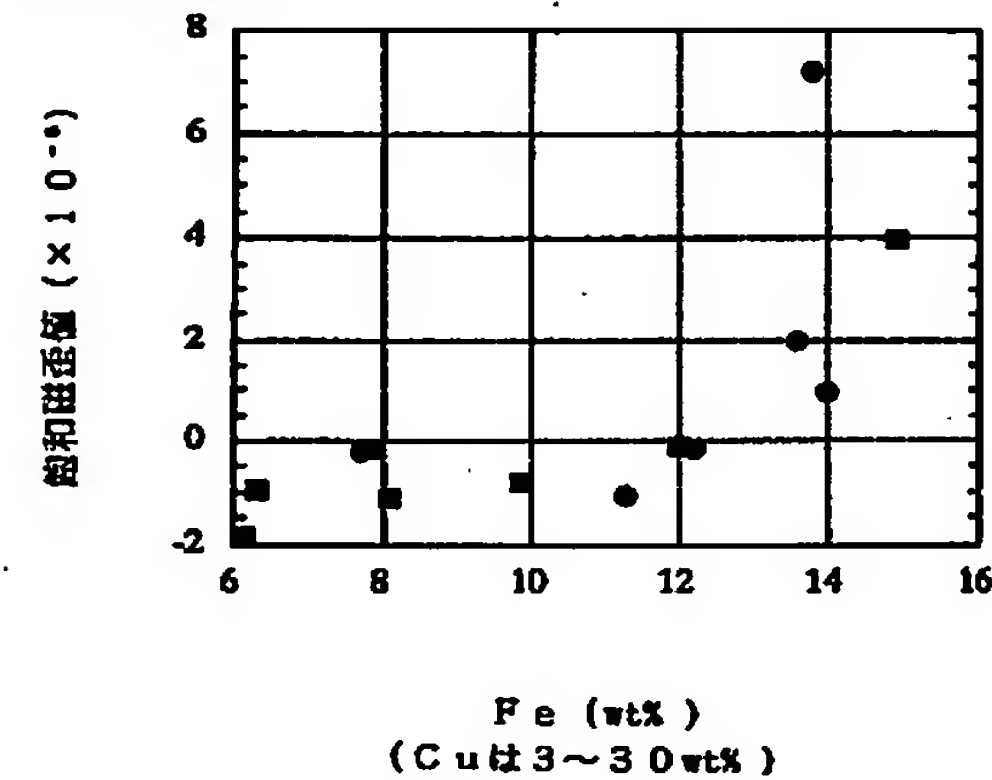
[Drawing 1]



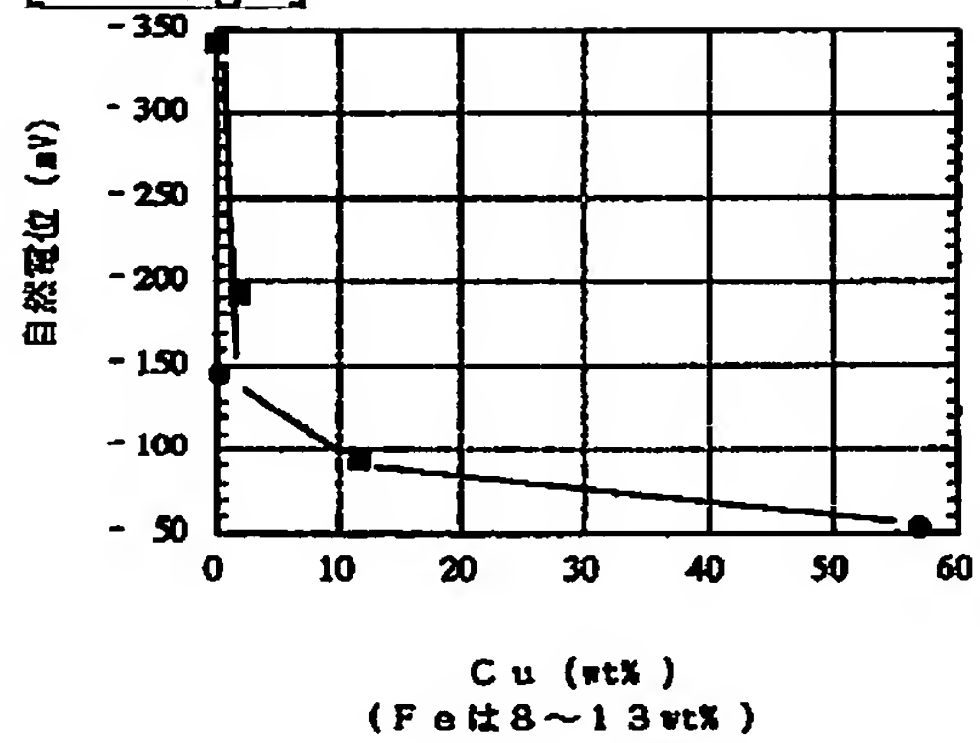
[Drawing 2]



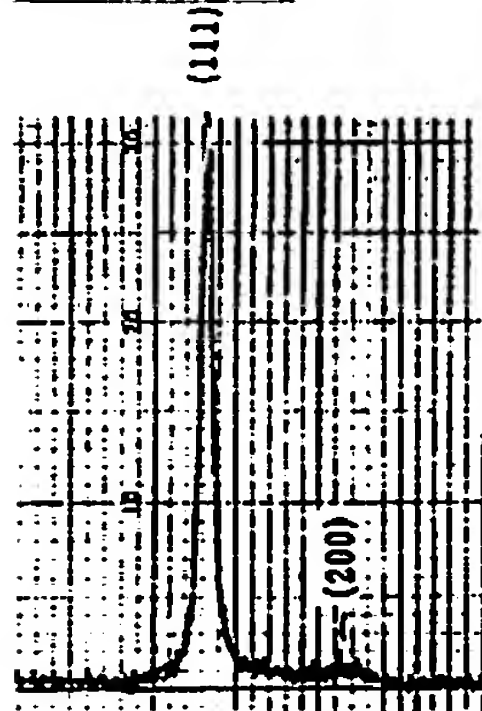
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]

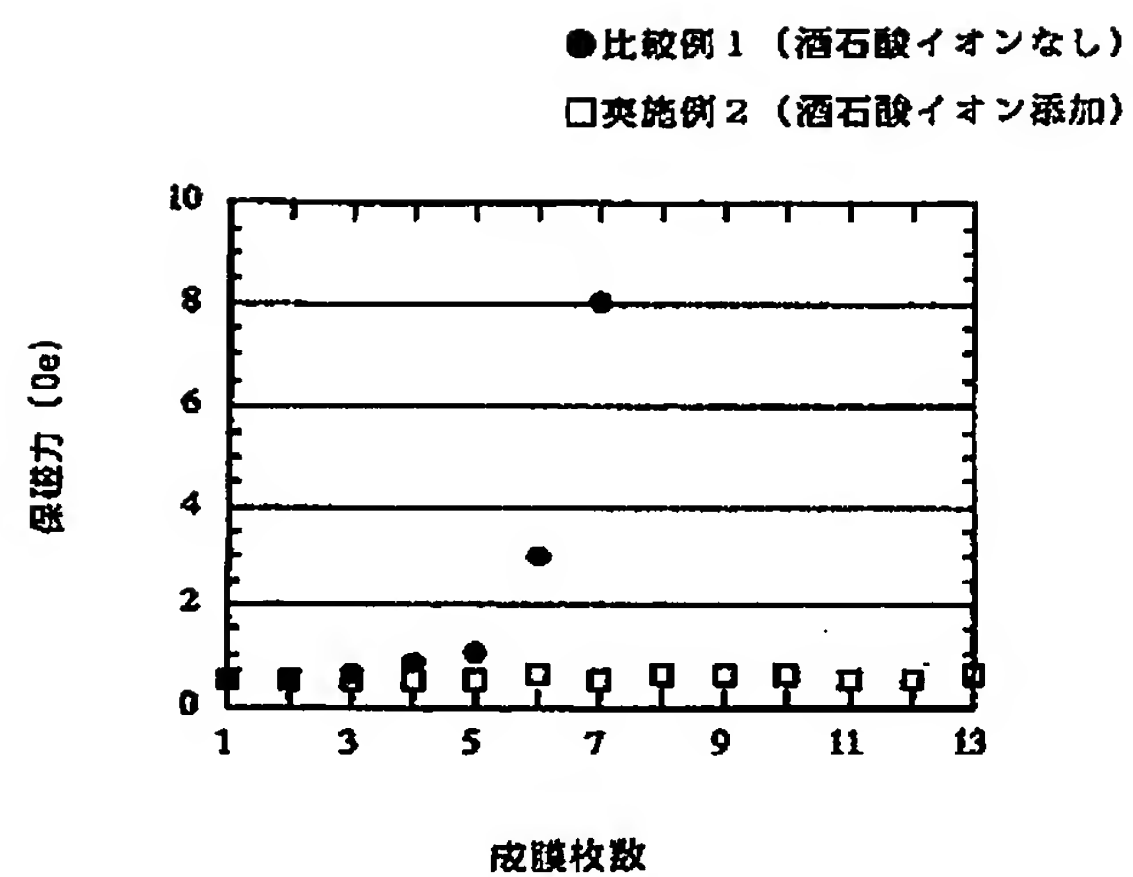


Fe = 10.4 wt%
Cu = 10.9 wt%

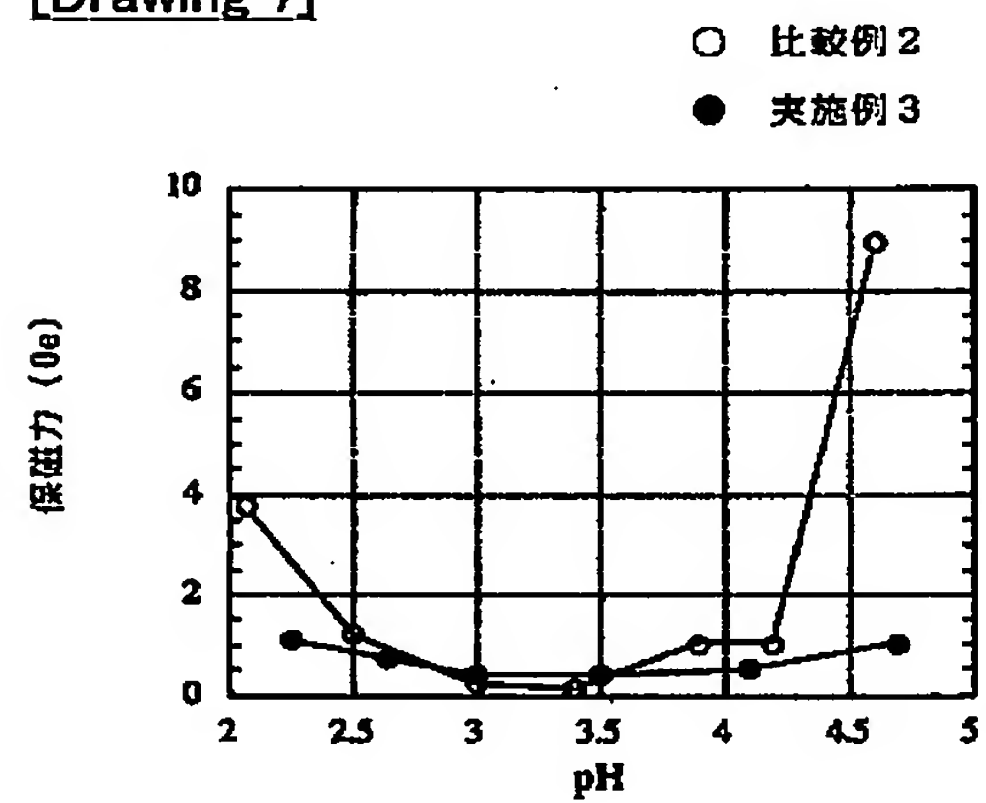


Fe = 17.7 wt%
Cu = 11.0 wt%

[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]